

EINFLUSS DES HERSTELLUNGSVERFAHRENS UND DER GLÜHTEMPERATUR AUF DEN WIRKUNGSGRAD VON VERBRENNUNGSKATALYSATOREN IN SAUERSTOFF- UND INERTER ATMOSPHERE*

V. PECHANEC

*Institut für organische Chemie und Biochemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 166 10 Prag 6*

Eingegangen am 5. April 1973

Es wurde eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit des Wirkungsgrades der Verbrennung von der Reagensherstellungsweise und von der Glüh Temperatur durchgeführt; diese Untersuchung bezweckt die Wahl eines geeigneten Verbrennungskatalysators unter Berücksichtigung der Verwendung und der konkreten Arbeitsbedingungen zu erleichtern.

In der vorhergehenden Arbeit¹ wurde ein Überblick des Wirkungsgrades der katalytischen Verbrennung aller wärmebeständigen sowie der gegen Wasser und Kohlendioxid inerten Metalle und Metalloxide angeführt. Der Wirkungsgrad der Verbrennung wird jedoch von einer Reihe von Faktoren, wie beispielsweise von der Herstellungsweise, der Temperatur und der Glühdauer, vom inerten Verhalten des Reagens gegenüber Störelementen u. ä. beeinflusst. Die einzelnen Angaben über die verschiedenen Wirkungsgrade der Verbrennungsreagentien als Folge des unterschiedlichen Wirkungsbereiches der verschiedenen Faktoren finden sich allerdings auch in früheren Arbeiten. Zuzufolge der Abweichungen der Versuchsbedingungen sind jedoch diese Angaben gegenseitig nicht vergleichbar und zur Feststellung der Abhängigkeit des Verbrennungswirkungsgrades von den einzelnen Faktoren nicht verwendbar. Wir beschäftigen uns daher sukzessive mit der Feststellung ihres Einflusses, wobei in dieser Arbeit die Ergebnisse vorgelegt werden, die bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Verbrennungswirkungsgrades von der Herstellungsweise der Reagentien und der Glüh Temperatur gewonnen wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Wirkungsweise der Glüh Temperatur wurde im Bereich von 500—1000°C überprüft, von den möglichen Methoden zur Reagensherstellung wurden vor allem die einfachen, zur Herstellung

* II. Mitteilung in der Reihe Verbrennungskatalysatoren in der organischen Elementaranalyse; I. Mitteilung: diese Zeitschrift 38, 2917 (1973).

der Mehrzahl der Katalysatoren verwendbaren Verfahren untersucht und der Einfluß beider Faktoren auf den Wirkungsgrad der Verbrennung wurde mit solchen Reagentien festgestellt, bei denen in der vorangegangenen Arbeit¹ die höchste Verbrennungsaktivität (CdO, Cr₂O₃, MnO₂—Mn₃O₄, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, Ag, Ru, Rh, Ir, Pt, PdO) gefunden wurde. Die Reagentien wurden aus analysereinen Chemikalien mit Hilfe folgender Verfahren hergestellt: Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, CdO durch thermische Zersetzung des entsprechenden Nitrats über einem Gasbrenner auf einer Porzellanschale bis zum Erstarren der Schmelze, deren Zersetzung durch einstündiges Glühen im Sauerstoffstrom im in einen elektrischen Ofen eingelegten Quarzrohr bei 450°C vollendet wurde (die Zersetzung in der Schale verläuft thermisch ungleichmäßig). Mn₃O₄, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, CdO durch Zersetzung des entsprechenden Oxalats im Quarzrohr im Luftstrom (ca. 100 ml/min). Die Oxalate werden durch Zusammengießen der entsprechenden Nitratlösung in der Siedehitze mit einer siedenden Lösung entweder von Oxalsäure (Herstellung von Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupferoxalat) oder von Ammoniumoxalat (Herstellung von Mangan-, Cadmiumoxalat). Co₃O₄ durch thermische Zersetzung von feuchtem Kobalt (II)-oxalat auf einer Schale². Cr₂O₃, Fe₂O₃, NiO, CuO, CdO durch Glühen des Hydroxids (Oxids), das durch Fällen der entsprechenden Nitratlösung in der Siedehitze mit einer Laugenlösung hergestellt wurde. Das gefällte MnO₂, hergestellt durch Zusammengießen einer Mangan(II)-sulfat- und einer Kaliumpermanganatlösung, Co₃O₄ durch Glühen von Co₂O₃, hergestellt durch

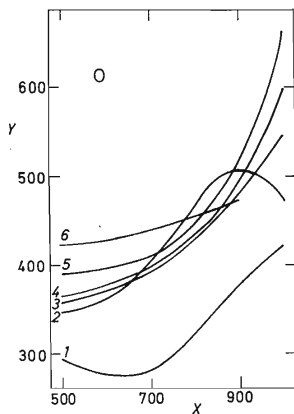


ABB. 1

Platinmetalle und Silber

1 Rhodium (41,6/28,6/12,9/8,8), 2 Iridium (3,4/4,2/3,9/3,8), 3 Ruthenium (4,0/1,6/0,8 < 0,4), 4 Platin (11,3/4,0/1,0/ < 0,5), 5 Palladium(II)-oxid (54,6/37,2/32,8/0,4), 6 Silber (4,9/4,2/2,2/---).

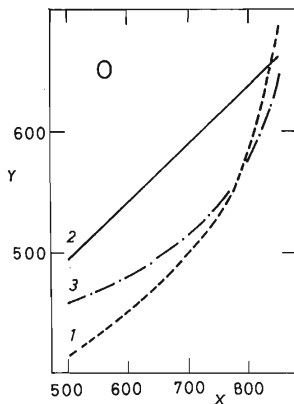


ABB. 2

Cadmium(II)-oxid

Herstellung: 1 durch Fällung (17,0/5,9/ < 0,5/---), 2 durch therm. Zersetzung von Cadmium(II)oxalat (9,3/2,6/ < 0,5/---), 3 durch therm. Zersetzung von Cadmium (II)-nitrat (5,5/2,8/ < 0,5/---).

Fällen einer Kobalt(II)-nitratlösung mit einer Laugenlösung in Gegenwart von Peroxodisulfat, Cr_2O_3 durch thermische Zersetzung von Ammoniumdichromat³, kompaktes Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , hergestellt mittels achtstündiger Oxidation der Metalle (Körnung 0,3–1 mm) im

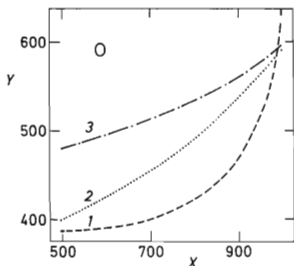


ABB. 3

Chrom(III)-oxid

Herstellung: 1 durch Fällung (23,9/14,6 / 7,2/3,8), 2 durch therm. Zersetzung von Ammoniumdichromat (34,0/18,4/11,8/4,4), 3 durch therm. Zersetzung von Chrom(III)-nitrat (3,4/2,4/1,8/1,0).

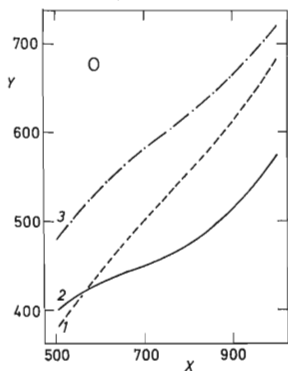
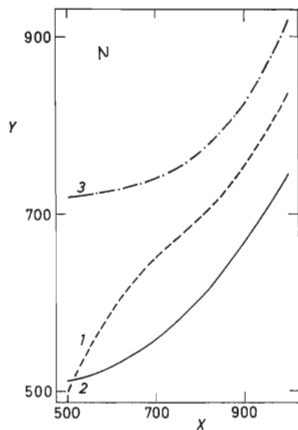


Abb. 4

Mangan(II,III)-oxid

Herstellung: 1 durch Fällung (18,1/6,5 / 2,6/2,0), 2 durch therm. Zersetzung von Mangan(II)-oxalat (23,5/13,5/7,0/1,5), 3 durch therm. Zersetzung von Mangan(II)-nitrat (5,7/1,1 / 0,7 / < 0,4).



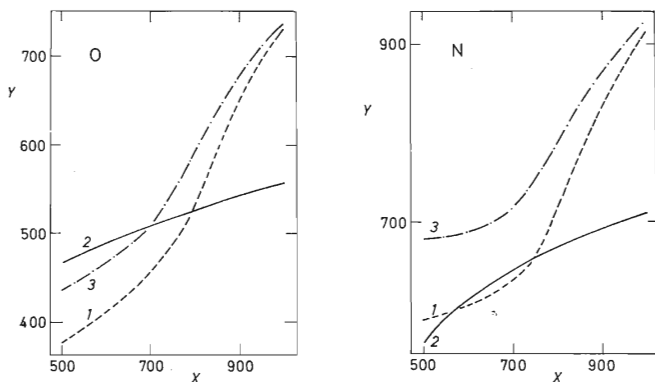


Abb. 5

Eisen(III)-oxid

Herstellung: 1 durch Fällung ($25,1/9,4/2,0/ < 0,3$), 2 durch therm. Zersetzung von Eisen(II)-oxalat ($22,9/12,3/3,1/0,9$), 3 durch therm. Zersetzung von Eisen(III)-nitrat ($17,9/7,7/2,4/0,8$).

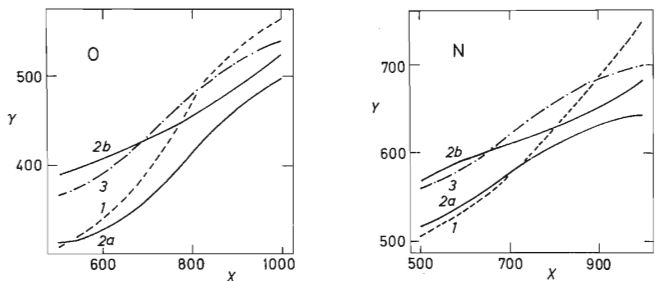


Abb. 6

Kobalt(II,III)-oxid

Herstellung: 1 durch Fällung ($32,7/12,3/6,9/3,5$), 2a durch therm. Zersetzung von Kobalt(II)-oxalat ($25,4/8,7/1,9/0,9$), 2b durch therm. Zersetzung von Kobalt(II)-oxalat² ($2,9/2,3/0,9/0,3$), 3 durch therm. Zersetzung von Kobalt(II)-nitrat ($6,9/1,6/0,9/0,7$).

Sauerstoffstrom bei 700°C. Schwammartiges Rh (siehe⁴), Pt (siehe⁵), Ag + 0.5% Al₂O₃ (siehe⁶) wurden durch Reduktion der entsprechenden Salzlösung mit Formaldehydlösung hergestellt. Ag-Wolle (Drahtdurchmesser 0,04 mm), pulverförmiges Ru, Rh, PdO und Pt-Kontakt (Blech 4 × 12 × 0,02 cm) waren handelsübliche Präparate.

Die durch Fällen aus der wäßrigen Lösung hergestellten Reagentien wurden mittels Dekantierung gereinigt, filtriert und getrocknet. Es wurden Katalysatoren mit einer Teilchengröße von 0,3—1 mm verwendet, wobei die pulverförmigen Präparate bei einem Druck von 250—300 atm vorerst gepreßt und dann zermahlen wurden. Die Endbehandlung der Reagentien vor Feststellung ihres Wirkungsgrades der Verbrennung beruhte auf dem Glühen der erforderlichen Anteile des Vorratsreagens im Sauerstoffstrom im in einen elektrischen Ofen eingelegten Quarzrohr bei stabilisierter Spannung in Grenzen von 500—1000°C, wobei die Temperatur in Abständen von 50—100°C sukzessiv erhöht wurde. Eine Ausnahme bildete Silber, das nur bis 900°C (Smp. 963°C) und Cadmium(II)-oxid, das nur bis 850°C (über 900°C Zersetzung⁷) geglüht wurde. Sämtliche Reagentien wurden 5 Stunden geglüht, da bei den der Orientierung dienenden Versuchen festgestellt wurde, daß das größte und für die einzelnen Reagentien verschieden große Absinken des Verbrennungswirkungsgrades eben im ersten, ca 5 Stunden währenden Glühen erfolgt. Beim weiteren Glühen ist jedoch das Absinken des Wirkungsgrades bereits gering und bei sämtlichen Reagentien praktisch gleich. Bei den auf 500, 700, 850 und 1000°C geglühten Präparaten wurde auch die Oberflächengröße des Reagens in der zu testenden Füllung festgestellt, wobei die spezifische Oberfläche mit Hilfe der vereinfachten BET-Methode gemessen wurde⁸.

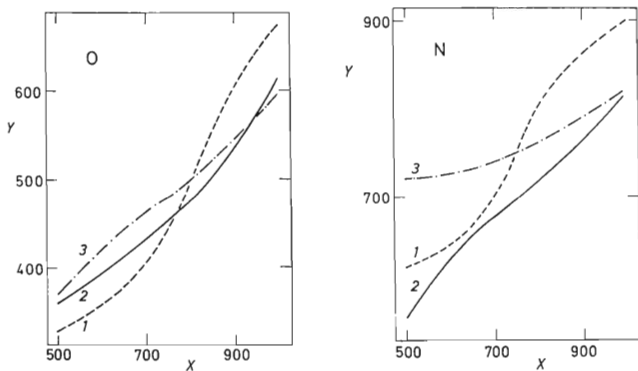


Abb. 7

Nickel(II)-oxid

Herstellung: 1 durch Fällung (49,7/31,2/12,7/3,5), 2 durch therm. Zersetzung von Nickel(II)-oxalat (24,9/10,3/5,1/0,9), 3 durch therm. Zersetzung von Nickel(II)-nitrat (19,9/11,7/3,4/0,8).

Der bei der Verbrennung herrschende katalytische Wirkungsgrad der Reagentien wurde auf herkömmliche Weise, d. i. durch Bestimmung der niedrigsten Temperaturen der gerade quantitativen Verbrennung von 8 ml Methan auf 4 cm langer Katalysatorschicht festgestellt (die verwendete Apparatur und das Testverfahren wurde bereits früher eingehend beschrieben¹), und zwar einerseits im Sauerstoffstrom und bei im Bereich der Verbrennungstemperaturen reduzierbaren Oxide auch im Strom inerten Stickstoffs, wobei nur Cadmium(II)-oxid, bei dessen Reduktion flüchtiges Cadmium (Smp. 320,9°C) entsteht, nicht getestet wurde. Die Kenntnis des Verbrennungsverlaufs organischer Substanzen auf Kosten des gebundenen Sauerstoff ist nämlich wichtig, und zwar nicht nur für ihre Analyse in inerter Atmosphäre, beispielsweise bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas, sondern auch bei deren Analyse im Sauerstoffstrom, und zwar deshalb, weil bei schneller Vergasung der Einwaage die zu analysierende Substanz in einer solchen Konzentration in den Verbrennungsraum gelangt, daß Mangel an gasförmigem Sauerstoff eintritt und die Verbrennung der Substanz auf Kosten des Katalysatorenauerstoffs erfolgt.

Der Einfluß der zu untersuchenden Faktoren auf den Wirkungsgrad der Verbrennungsreagentien wurde auf die Weise festgestellt, daß die niedrigsten Verbrennungstemperaturen des Methans in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur für die einzelnen Reagentien durch die graphische Form ausgedrückt wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 1—8 erfaßt, wobei die Bezeichnung O dem

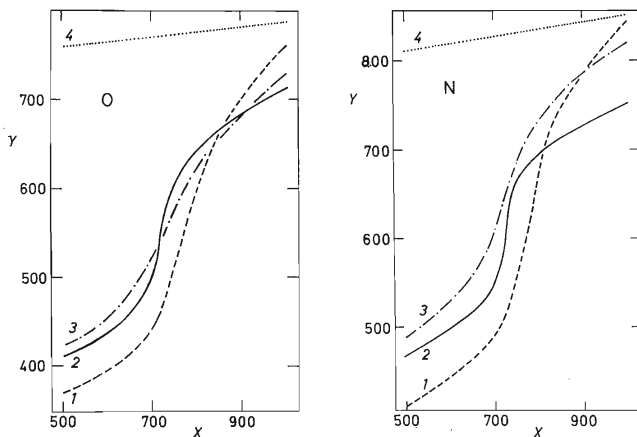


ABB. 8

Kupfer(II)-oxid

Herstellung: 1 durch Fällung (35,2/12,8/2,5/<0,4), 2 durch therm. Zersetzung von Kupfer(II)-oxalat (2,2/0,9/0,3/<0,30), 3 durch therm. Zersetzung von Kupfer(II)-nitrat (5,6/1,5/1,1/0,6), 4 handelsübliches drahtförmiges Präparat (kleiner als 0,3).

Wirkungsgrad des Reagens in der Sauerstoffatmosphäre, die Bezeichnung N dem in der Stickstoffatmosphäre entspricht. Die Angaben auf der X-Achse beziehen sich auf die Glühtemperatur des Reagens in °C und die Angaben auf der Y-Achse auf die niedrigste Temperatur der quantitativen Methanverbrennung in °C. Die in Klammern gesetzten Zahlen im Text unter den Abbildungen geben die Oberflächengröße des Reagens in der Füllung in m² nach Glühen auf 500, 700, 850 und 1000°C an.

Beim Glühen einiger Reagentien ändert sich jedoch ihre chemische Zusammensetzung, beispielsweise bei der Zersetzung von MnO₂ zu Mn₂O₃, bzw. Mn₃O₄, Co₃O₄ zu CoO, PdO zu Pd, bei der Oxidation von Ru, Rh, Ir zu Oxiden. Da die Kenntnis der genauen Zusammensetzung der Reagentien für unseren Zweck unwichtig ist, wurden die Kurven in Abb. 1–8 im gesamten Temperaturbereich so bezeichnet, wie wenn sie der einzelnen Verbindung entsprächen. Unter der Voraussetzung, daß die neu entstandene Substanz katalytisch aktiver ist, ließe sich das Anwachsen des Verbrennungswirkungsgrades des Rhodiums (Temperaturbereich ca. 500–700°C) und des Iridiums (Temperaturbereich ca. 900–1000°C) mit steigender Glühtemperatur erklären.

Vergleicht man den Wirkungsgrad desselben Präparats in der Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre mit Ausnahme der Fälle, in denen beim Testen die Glühtemperatur des Reagens überschritten wird, bewegen sich die Temperaturdifferenzen für die einzelnen Reagentien in folgenden Grenzen:

CuO	40–90°C	MnO ₂	80–110°C	Fe ₂ O ₃	150–190°C
Co ₃ O ₄	150–200°C	Mn ₃ O ₄	170–200°C	NiO	230–290°C.

Sie stehen mit Ausnahme des MnO₂ in guter Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen⁹. Da jedoch in unserem Fall die getesteten Reagentien mittels verschiedener Verfahren hergestellt und auf die Temperatur von 500–1000°C geglüht wurden, kann gesagt werden, daß der Unterschied zwischen den niedrigsten Verbrennungstemperaturen des Methans in Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre für die einzelnen Katalysatoren einen charakteristischen Wert bildet, der praktisch von der Herstellungsweise und von der Glühtemperatur unabhängig ist.

SCHLUSSFOLGERUNG

Hinsichtlich der untersuchten Verfahren zur Herstellung von Verbrennungsreagentien kann gesagt werden, daß die wirkungsvollsten Katalysatoren durch Glühen von gefällten Hydroxiden (Oxiden) auf 400–600°C gewonnen werden, wobei jedoch bei höherer Temperatur deren Aktivität schnell absinkt. Für die Verwendung im weiten Bereich der Verbrennungstemperaturen von 400–1000°C erweist sich als geeignetestes Verfahren der Reagensherstellung die thermische Zersetzung des Oxalats, die jedoch bei möglichst niedrigen Temperaturen von 300–350°C durchgeführt werden muß; diese bei der Herstellung von Co₃O₄ festgestellte Schlußfolgerung¹⁰ gilt für die Herstellung sämtlicher Reagentien. Die katalytisch wirkungsvollste Form der Metalle wird durch ihre Reduktion auf chemischem Weg aus der wäßrigen Lösung des entsprechenden Salzes gewonnen.

In der Sauerstoffatmosphäre erwiesen sich im Gesamtbereich der Verbrennungstemperaturen von 400–1000°C die Reagentien Ru, Rh, Ir, Pt, Co₃O₄, NiO und Cr₂O₃ am wirksamsten. In inerte Atmosphäre zeigte sich als Verbrennungskatalysator bei

Verbrennungstemperaturen von 400–700°C gefälltes CuO und bei höheren Temperaturen Co_3O_4 am wirksamsten, während die Verwendung von gefälltem MnO_2 zufolge seiner irreversiblen Reduktion beschränkt ist. Die angeführten Schlußfolgerungen betreffen jedoch nur Reagentien mit genügend großer Oberfläche (siehe Angaben über Oberflächengröße bei der Beschreibung der Abb. 1–8). Der Verbrennungswirkungsgrad der getesteten kompakten Formen von Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, Ag-Wolle, CuO-Draht und Pt-Kontakt ist nämlich zufolge kleiner Oberfläche sehr niedrig (niedrigste Verbrennungstemperaturen des Methans in Sauerstoff 720 bis 760°C) und von der Glühtemperatur praktisch unabhängig (siehe z. B. CuO-Draht in Abb. 8). Die praktische Verwendung dieser Reagentien ist daher, nur vom Gesichtspunkt des Wirkungsgrades der Verbrennung aus gesehen, fast zwecklos. Da der bei der Verbrennung herrschende Wirkungsgrad markant von der Temperatur, der der Katalysator ausgesetzt wurde, abhängt, muß bei der Herstellung der Verbrennungsreagentien dafür gesorgt werden, daß von der Glühtemperatur des Katalysators in der Endphase seiner Herstellung seine in Zukunft herrschende Arbeitstemperatur nicht unnötig überschritten wird.

LITERATUR

1. Pechanec V.: diese Zeitschrift 38, 2917 (1973).
2. Večeřa M., Synek L.: Mikrochim. Acta 1960, 208.
3. Fedosejev P. N., Pavlenko M. M.: Ž. Anal. Chim. 5, 296 (1950).
4. Zelinsky N. D., Turowa-Pollak M. B.: Ber. 58, 1298 (1925).
5. Brauer G.: *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, II. Teil. Enke, Stuttgart 1960.
6. Pechanec V., Horáček J.: Mikrochim. Acta 1966, 357.
7. Duval C.: *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, II. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1963.
8. Kljačko-Gurvić A. L.: Izv. Akad. Nauk UdSSR 1961, 1884.
9. Kainz G., Horwatitsch H.: Mikrochim. Acta 1962, 7.
10. Pechanec V., Horáček J.: diese Zeitschrift 35, 2749 (1970).

Übersetzt von K. Grundfest.